

Es genügt also, den Cubikinhalte des völlig gefüllten Fläschchens bei Null Grad zu kennen, welchen man mittelst des zu bestimmenden Ausdehnungscoefficienten des Glases je nach den angewandten Temperaturen berichtigt.

Zur Ermittlung dieser Daten genügt es, das bei gewöhnlicher Temperatur völlig mit Quecksilber gefüllte Gefäss erst im Aetherdampfe und hierauf im Wasserdampfe zu erhitzen. Aus der ersten Bestimmung ergibt sich das Volumen bei 34° circa und aus der zweiten die Ausdehnung des Gefässes zwischen 34 und 100° C, mittelst welcher man aus dem Volumen bei 34° dasjenige bei Null Grad berechnet.

Die Methode ist äusserst bequem und sind peinliche Meniskuseinstellungen, Ablesefehler und dergleichen ganz vermieden.

Der ganze Apparat wird von Hrn. Franz Müller, D. H. Geissler's Nachfolger in Bonn construirt.

Modena, den 2. Juni 1885.

313. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von aromatischen Siliciumverbindungen sind bis jetzt nur solche bekannt, welche neben einem aromatischen Rest (Phenyl oder Toly) noch Halogene, Sauerstoff, resp. Hydroxyl oder Reste der Fettreihe (Siliciumphenyltriäthyl) enthalten.¹⁾ Es schien mir nicht uninteressant Versuche zur Darstellung solcher Derivate des Siliciumtetrachlorids anzustellen, in welchen sämmtliche Chloratome ausschliesslich durch aromatische Reste ersetzt sein würden, um so zu Verbindungen zu gelangen, welche dem von Friedel und Crafts²⁾ dargestellten Siliciumtetramethyl $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, Siliciumtetraäthyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und dem neuerdings von Pape³⁾ erhaltenen Siliciumtetrapropyl entsprechen würden.

¹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 173, 151.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 31; 136, 203; 138, 19.

³⁾ Diese Berichte 14, 1874.

Solche Verbindungen waren voraussichtlich nach der von A. Michaelis und dessen Schülern in neuerer Zeit zur Darstellung von aromatischen Phosphinen, Arsinen und Stibinen angewandten Methode — Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von anorganischem Chlorid und Chlor- oder Brombenzol resp. -toluol — leicht zu erhalten, eine Annahme, welche die nachfolgenden Versuche vollständig bestätigten. Die Einwirkung geht so leicht und glatt vor sich, dass, wenigstens bei Anwendung von Chlorbenzol und *p*-Bromtoluol, fast quantitative Ausbeute erhalten wird.

Siliciumtetraphenyl $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.
(Silicotetraphenylmethan.)

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 23 g in feine Scheiben zerschnittenen Natriums zu einem Gemisch von 20 g Siliciumtetrachlorid SiCl_4 (1 Mol.) und 56.2 g Chlorbenzol (4 Mol.) hinzugefügt, das mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben enthalten war und dann etwa $1\frac{1}{2}$ cbcm reinen Essigesters hinzugesetzt. Sogleich begann eine sehr lebhaftere Reaction, die sich nach kurzer Zeit so steigerte, dass das Gefäss mit kaltem Wasser gekühlt werden musste und der Aether heftig siedete. Sobald die Reaction etwas nachgelassen, entfernte man das Gefäss aus dem Kühlwasser und überliess das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden sich selbst, bis gar keine Reaction mehr bemerkbar und die Flüssigkeit völlig erkaltet war. Alsdann wurde die ätherische Flüssigkeit von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen hellblauen Pulver abfiltrirt, letzteres wiederholt mit Aether ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zu etwa $\frac{4}{5}$ abdestillirt. Es schied sich so ein weisses krystallinisches Pulver, jedoch nur in geringer Menge aus, da, wie die Untersuchung ergab, die Hauptmenge der gebildeten Siliciumverbindung, als in Aether schwer löslich, sich im Rückstand neben dem, wie gewöhnlich, blau gefärbten Kochsalz befand. Dieser wurde desswegen zur Entfernung von unverändertem Natrium abgesiebt, das Pulver in Wasser eingetragen und das Ungelöste mehrmals mit heissem Wasser gewaschen. Der weisse oder schwach gelb gefärbte Rückstand wurde nach dem völligen Trocknen nebst dem aus Aether abgeschiedenen Pulver in viel heissem Benzol gelöst, wobei wenig flockige Kieselsäure hinterblieb, und das Filtrat auf dem Wasserbade theilweise abdestillirt. Das Siliciumtetraphenyl schied sich dann als farbloses, krystallinisches Pulver aus, musste jedoch zur völligen Trennung von einer in geringer Menge gebildeten kohlenstoffreicheren Substanz nochmals aus viel heissem Aether umkrystallisirt werden. Es ergab dann bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	85.71	85.91	86.01	— pCt.
H	5.95	5.91	6.15	— „
Si	8.34	8.31	8.38	8.36 ¹⁾ „
	100.00			

Das Siliciumtetraphenyl bildet sich also leicht nach der Gleichung:
 $\text{SiCl}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 8 \text{Na} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + 8 \text{NaCl}$.

Zur Einleitung der Reaction ist Zusatz von etwas Essigäther nothwendig, derselbe kann jedoch auch durch etwas fertig gebildete Substanz ersetzt werden.

Die Verbindung bildet, wie schon gesagt, ein weisses krystallinisches Pulver oder durch langsames Verdunsten einer Benzollösung erhalten, grössere, jedoch nicht völlig ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 228° und ist in Aether und in Alkohol schwer löslich, etwas leichter löslich in Chloroform, Eisessig und in Aceton, am leichtesten jedoch in heissem Benzol. Es ist über 360° unzersetzt destillirbar und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Abscheidung leichter Kieselsäureflocken, die durch die Verbrennungsgase fortgerissen werden, ohne Rückstand zu hinterlassen. Durch rauchende Salpetersäure lässt es sich leicht in eine Nitroverbindung überführen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Neben dem Siliciumtetraphenyl entsteht in geringer Menge eine in Aether leicht lösliche siliciumhaltige Flüssigkeit, die vielleicht ein Phenylsiliciumchlorid ist und noch der näheren Untersuchung bedarf.

p-Siliciumtetratolyl $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$.
 (Silicotetratolylmethan.)

Noch leichter als mit Chlorbenzol setzt sich Siliciumtetrachlorid auf Zusatz von Natrium mit *p*-Bromtoluol um, und zwar auch ohne Zusatz von Essigester. Die Reaction wurde in der wie vorhin angegebenen Weise mit 43 g reinem krystallisirten *p*-Bromtoluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{Br}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}$, 10 g Siliciumtetrachlorid und 15 g Natrium ausgeführt. Dieselbe verläuft ähnlich wie bei Anwendung von Chlorbenzol nur noch etwas heftiger, so dass längeres Kühlen des Gefässes nöthig ist.

¹⁾ Die Siliciumbestimmung wurde auf Vorschlag von La Coste nach einer Methode ausgeführt, welche der von Kjeldahl zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nahe steht, indem die Siliciumverbindung in concentrirter heisser Schwefelsäure gelöst und allmählich concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt wurde. Es scheidet sich dann alles Silicium in Form von Kieselsäureanhydrid quantitativ aus. Die Methode wird später ausführlich beschrieben werden.

Die Hauptmenge des gebildeten Productes scheidet sich auch hier als in Aether schwer löslich neben dem intensiv blau gefärbten Kochsalz aus. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem es leichter löslich ist als die Phenylverbindung wird es sogleich rein erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	85.68	85.73	—	— pCt.
H	7.16	7.10	—	— >
Si	7.16	7.14	7.17	7.10 >
	100.00			

Das *p*-Siliciumtetratolyl bildet durchsichtige farblose Krystalle, welche besser ausgebildet sind, wie die der Phenylverbindung schmilzt genau wie letztere bei 228° und ist in Aether ziemlich schwer, leichter in Chloroform, sehr leicht in warmem Benzol löslich. Es siedet unzersetzt über 360°.

Siliciumtetrabenzyl $\text{Si}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$.
(Silicotetrabenzylmethan.)

Etwas schwieriger und nicht so glatt als Chlorbenzol und *p*-Bromtoluol setzt sich Benzylchlorid mit Siliciumtetrachlorid und Natrium um. Der Versuch wurde wie bei der Phenylverbindung angegeben mit 16 g Siliciumtetrachlorid, 50.6 g Benzylchlorid (die mit dem 4fachen Volum trocknen Aether verdünnt waren) und 20 g Natrium unter Zusatz von 1½ ccm Essigester ausgeführt. Die bald eintretende Reaction ist nicht so heftig, so dass man nicht zu kühlen braucht, sondern die Einwirkung nach einiger Zeit durch nochmaligen Zusatz von Essigester und von etwas blankem Natrium (5 g) unterstützen muss. Zuletzt wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann filtrirt, der Rückstand mehrmals mit trockenem Aether ausgewaschen und das ätherische Filtrat aus dem Wasserbade völlig abdestillirt. Es hinterbleibt ein dickes, an der Luft etwas rauchendes Oel, das durch Erwärmen im offenen Gefäss auf dem Wasserbade von allem noch zurückgehaltenen Aether befreit und dann mit viel trockenem Ligroïn versetzt wird. Es scheidet sich dann ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das wiederholt mit Ligroïn gewaschen und aus warmem Aether umkrystallisirt wird. Da die Verbindung in diesem viel leichter als die vorhin beschriebenen löslich ist, so ist neben dem Kochsalz im Rückstand bei gutem Ausziehen desselben mit Aether fast nichts enthalten.

Die Analyse der erhaltenen Krystalle gab auf die Formel $\text{Si}(\text{C}_7\text{H}_7)_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	85.68	85.52	— pCt.
H	7.16	7.36	— »
Si	7.16	7.15	7.15 »
	100.00		

Die Bildung dieser Verbindung, des Siliciumtetrabenzyls, erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute ist nicht so günstig wie bei der Darstellung der Phenyl- und Tolyilverbindung. Es entsteht nebenbei eine nicht unbedeutende Menge des (in Ligroïn leicht löslichen) Dibenzyls und etwas eines zwischen 160 und 180° siedenden Chlorides, das vielleicht ein Benzylsiliciumchlorid ist.

Das Siliciumtetrabenzyl, das mit dem Siliciumtetratolyl isomer ist, bildet gut ausgebildete farblose Krystalle, die bei 127.5°, also viel niedriger als die der isomeren Verbindung schmelzen und in Alkohol schwer, in warmem Aether ziemlich leicht, in Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

Mit dem weiteren Studium dieser neuen Reihe von Verbindungen und der Derivate derselben bin ich beschäftigt. Ebenso möchte ich mir die Darstellung von Silicotriphenylmethan aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium vorbehalten.

Aachen, den 6. Juni 1885.

314. J. A. Bladin: Ueber von Dicyanphenylhydrazin abgeleitete Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seinen weitumfassenden Untersuchungen über das Phenylhydrazin fand Emil Fischer¹⁾, dass diese Base leicht mit Cyan eine additive Verbindung durch Vereinigung von einem Moleküle Cyan und einem Moleküle Phenylhydrazin giebt. Die empirische Formel dieser Verbindung ist folglich $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, und der Körper ist also mit dem von mir dargestellten und beschriebenen Dicyan-*o*-phenylendiamin²⁾ isomer. Die beiden Basen zeigen jedoch ausserordentlich grosse Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm, 190, 138.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 666.